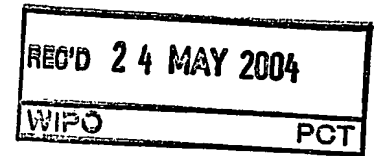


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 12 777.1

Anmeldetag: 21. März 2003

Anmelder/Inhaber: CemeCon AG, 52146 Würselen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur CVD-Beschichtung und beschichteter Körper

IPC: C 23 C 16/52

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Kahle

A 9161
03/00
EDV-L

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

(07796.3)

Beschreibung

5

Gegenstand

10 Mit dem hier dargelegten Verfahren lassen sich feinkristalline bis nanokristalline CVD-Diamantschichten herstellen, die eine homogene Oberfläche und Struktur sowie eine erhöhte Bruchzähigkeit aufweisen. Das Verfahren beruht auf einer zyklischen Erhöhung und Verringerung der Übersättigung des Prozeßgases mit Kohlenstoff. Dies kann durch Variation der Substrattemperatur und/oder durch Variation des effektiven, d.h. an der Reaktion beteiligten Kohlenstoffgehaltes der Gasatmosphäre gesteuert werden.

Hintergrund

15 Die herkömmlichen CVD-Diamantschichten weisen bekanntermaßen auf Grund ihres polykristallinen Aufbaus eine erhöhte Rauheit auf. Da bei den üblichen Substraten die anfänglichen Keime zufällig orientiert sind, die Wachstumsgeschwindigkeit aber von der Ausrichtung der kristallographischen Ebenen der Kristallite abhängt, überwachsen die zur Oberfläche günstig orientierten Kristalle die anderen, so daß die Schichtoberfläche im Laufe der Prozeßdauer von immer weniger Kristalliten gebildet wird. Dies ist in Abb. 1 auf der linken Seite dargestellt. Diese Form des Schichtwachstums ist beschreiben in "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour deposited layers", von A. Drift, in Philips Research Reports 22, 1967, p.267-287.

25 Die dadurch bedingte Rauheit kann unerwünscht sein, insbesondere für den Einsatz von Diamantbeschichtungen auf Zerspanwerkzeugen, Schneiden und verschleißbeanspruchten Bauteilen.

Stand der Technik

30 Glättung konventioneller Schichten

Es existieren bereits Verfahren um glatte Oberflächen aus CVD-Diamant herzustellen. Eine nachträgliche mechanische Glättung der konventionellen mikrokristallinen oder cauliflower Diamantenschichten scheidet wegen ihrer hohen Härte in den meisten Fäl-

len aus. Es bestehen noch Verfahren zur nachträglichen Glättung mittels thermochemischer Verfahren und Laser-Abtrags. Entsprechende Verfahren sind beschrieben in Jin,S.; Graebner,J.E.; Tiefel,T.H.; Kammlott,G.W. "Thinning and patterning of CVD diamond films by diffusional reaction" Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1038-1042 und Bögli, U; Blatter,A.; Pimenov, S.M.; Smolin,A.A.; Konov,V.I. "Smoothing of diamond films with ArF laser" Diamond and Related Materials 1(1992) 782-788.

Dennoch sind alle Verfahren im Vergleich zu dem hier vorgestellten, im dem die Glättung in-situ durch die Wachstumsbedingungen im Prozeß erfolgt, sehr aufwendig. Dies gilt im besonderen, wenn es sich um komplexere Geometrien handelt z.B. bei Schaftfrä-
sern.

Bekannte Verfahren zur Erzeugung anderer Schichtstrukturen

Andere Verfahren stellen feinkristalline Schichten durch besonders hohe Keimdichten zu Beschichtungsbeginn her. Diese werden aber naturgemäß mit zunehmender Schichtdicke rauher und bilden solange die Schichten dünn bleiben bestenfalls die Substratoberfläche ab.

Es sind ferner Ansätze bekanntgeworden, die eine Oberflächenglättung dadurch erzeugen, dass sie bestimmte Kristallformen (sog. alfa-Parameter) und deren Ausrichtungen zur Substrat (Textur) durch Wahl der Beschichtungsparameter bevorzugen. Entsprechende Verfahren sind beschrieben in Wild, P.; Koidl, W.; Müller-Sebert, W.; Walcher, H.; Samlenski, R.; Brenn, R.; "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films" Diamond and Related Materials, 2(1993), 158-168.

Diese Verfahren weisen aber einige Nachteile auf. So ist man in der Wahl der Beschichtungsparameter nicht mehr frei. Besonders Temperatur und Anteil an Kohlenstoff in der Gasatmosphäre müssen den Wachstumsbedingungen der gewünschten Kristallform und Textur angepaßt werden. Diese Bedingungen sind jedoch für die Stabilität vieler Substrate ungünstig. Dies gilt besonders für Hartmetalle, die die bevorzugten Substrate für die CVD-Diamantbeschichtung bei Werkzeugen und Bauteilen sind. Bei einigen Anwendungen bestehen wegen der Kohlenstofflöslichkeit und der Diffusion des

Binders nur geringe Prozeßfenster bei Temperatur und Kohlenstoffgehalt der Prozeßatmosphäre. Auch in der Schichtdicke ist man nicht mehr frei, da eine gewisse Mindestdicke erreicht werden muß, um das Überwachsen der unerwünschten Kristalle zu gewährleisten. Diese Schichtdicke hängt aber stark sowohl von der Keimdichte als auch von Form und Position der Proben ab. Durch ein zweistufiges Verfahren kann die Abhängigkeit von der Schichtdicke zwar vermindert werden, es bleiben aber die vor genannten Nachteile bestehen. Beim Hot-Filament Verfahren kann man durch Wahl der Oberflächentemperatur der Filamente und des Kohlenstoffangebotes filamentseitig stabile Verhältnisse schaffen. Dies ist jedoch nicht mehr möglich, wenn man die Verhältnisse zu Gunsten einer bestimmten Kristallform und -orientierung über längere Zeiten abändern muß. Dies 2-stufige Verfahren ist bei der Hot-Filament Methode also kaum verwendbar.

Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine besonders glatte Diamantschicht und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben. Diese Aufgabe wird gelöst durch die unabhängigen Ansprüche. Abhängige Ansprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß durch die bisher bekannten Verfahren zur Erzielung einer glatten Oberfläche nur die Oberfläche beeinflusst wird und die Schichten weiter eine stengelförmige Struktur aufweisen.

Es hat sich herausgestellt, daß der wegen seiner hohen Härte auch spröde Diamant sowohl entlang der Korngrenzen als auch interkristallin entlang der bis zur Substratoberfläche reichenden Einzelkristalle reißen kann. Der Riß erreicht damit unmittelbar das Interface. Dies führt im Zusammenhang mit den Schichtspannungen, die vor allem durch die unterschiedliche Wärmeausdehnung zwischen Substrat und Schicht beim Abkühlen entstehen, zu dem bisher bekannten schnellen Versagen der Schichthaftung beim Abkühlen oder unter mechanischer Belastung.

Es wurde erkannt, daß texturierte Schichten mit einer bevorzugten Kristallorientierung besonders leicht interkristallin gespalten werden können, wenn Scherkräfte in den {111} Spaltebenen des Diamanten auftreten, was bei den komplizierten Kräfteverhältnissen

z.B. während der Zerspanung fast immer an einer Stelle gegeben ist. Ferner bestehen diese Schichten naturgemäß aus relativ großen Kristallen, die die Herstellung scharfer Schneiden oder feiner Strukturen erschweren, da die Kristalle größer sind als der Schneidenradius bzw. die Struktur.

5

Die Schichten können feinkristallin (Einkristalle 0,1-2 μm groß) oder bevorzugt nanokristallin (Einkristalle 1-100 nm groß) sein. Bevorzugt besteht die Schicht ist die Schicht im Wesentlichen untexturiert und besteht aus einzelnen, ungeordneten Kristalliten von geringer Größe.

10

Es sind Diamantschichten bekannt, die eine sog. ballas- oder cauliflower (dt.=Blumenkohl)-Struktur aufweisen (Fig. 8). Im weitesten Sinne weisen diese Diamantschichten auch Diamantkristalle bis hinunter in den Nanometerbereich auf. Im Gegensatz zur erfindungsgemäßen Schicht weisen sie aber eine inhomogene, ebenfalls stengelartige Struktur auf, die sich nach außen in rauen, blumenkohllartigen Oberflächen zeigt. Die erfindungsgemäße Beschichtung hingegen ist eine homogene, fein- bis nanokristalline Diamantschicht, in der die cauliflower-Strukturen erheblich vermindert oder –bevorzugt- vollständig vermieden werden.

15

20

Die Diamantschicht ist auf einem Substat aufgebracht, beispielsweise aus einem Hartmetall (WC-Co) oder aus Silizium.

25

Die Schichten weisen bevorzugt eine sehr geringe Oberflächenrauheit auf. Die nach DIN gemessene mittlere Rauhtiefe R_z beträgt bevorzugt weniger als 2 μm , besonders bevorzugt weniger als 1 μm . Im Gegensatz zu bisher bekannten Schichten steigt die Oberflächenrauigkeit mit höherer Schichtdicke nicht an, solange keine Verunreinigungen (z. B. Staub) hinzutreten.

30

Bevorzugt ist es sogar möglich, daß die Oberflächenrauigkeit durch die Beschichtung verringert wird, d.h. rauhe Substrate werden sogar geglättet. So können Rauigkeiten des Substrates ausgeglichen werden, wie in Abb.6 und 7 dargestellt (Nivellierungseffekt). Dann ist der Wert der Oberflächenrauigkeit R_z der Schicht geringer als die Oberflächenrauigkeit R_z der Substratoberfläche. Die entsprechenden Werte können

aus Bruch- oder Schliffbildern wie in Abb. 7 abgeschätzt werden.

Hierbei kann die Nivellierung mit steigender Schichtdicke zunehmen. Beispielsweise kann der Wert R_z je $1\mu\text{m}$ Schicht um mindestens $0,05\mu\text{m}$ abnehmen. Bei einer Schicht
5 von $10\mu\text{m}$ kann der R_z -Wert so um mindestens $0,5\mu\text{m}$ verringert werden. Maximal ist bei technischen Hartmetalloberflächen eine Verringerung auf eine Reustraheit, typischerweise im Bereich von $R_z=0,7\mu\text{m}$, möglich.

Bei Beschichtungen auf hochpolierten Siliziumwafern sind Rauheiten von $R_z<0,1\mu\text{m}$
10 möglich, besonders, wenn eine zusätzliche Vorbekeimung erfolgt und Reinraumbedingungen während der Reduktion vorliegen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schichten ist eine deutlich erhöhte Bruch-
15 zähigkeit.

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird eine CVD-Beschichtung bevorzugt im Hot
Filament-Verfahren durchgeführt, d.h. daß die zugeführten Gase an Heizwendeln
(=Filamenten) thermisch zerlegt werden. Bevorzugt wird, daß das Verfahren in einer
Wasserstoffatmosphäre mit einem Anteil kohlenstoffhaltigen Gases durchgeführt wird.

20 Erfindungsgemäß werden glatte Schichten dadurch erzeugt, daß die Prozeßparameter während der Beschichtungsdauer so variiert werden, daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen einem ersten Betriebszustand und vergleichsweise einem
zweiten Betriebszustand gewechselt wird, wobei im ersten Betriebszustand eine stärkere
25 Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt, und im zweiten Betriebszustand entsprechend eine geringe Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt.

Die bei der Beschichtung verwendete Gasatmosphäre ist in Substratnähe stets übersät-
30 tigt, so daß es zur Ablagerung des Kohlenstoffs auf dem Substrat und so zu Schichtwachstum kommt. Dem Fachmann sind die Parameter zur Erstellung einer geeignet übersättigten Gasatmosphäre bekannt, in der herkömmliche Schichten (Abb. 1, Abb. 2) abgeschieden werden. Erfindungsgemäß wird nun eine ständige Variation der Parame-

ter Vorgeschlagen, so daß es vor dem Substrat zu einem ständigen Wechsel zwischen stärkerer und geringerer Übersättigung der Gasatmosphäre kommt. In dieser Beschreibung wird die starke Übersättigung auch als "relative Übersättigung" (erster Betriebszustand) und die schwächere Übersättigung als "relative Untersättigung" (zweiter Betriebszustand) bezeichnet.

Siehe hierzu Sommer M., Smith F.W. "Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: Importance for diamond CVD" J. Mater. Res., Vol. 5, No. 11, November 1990, pp. 2433 und Sommer M., Smith F.W. Proc. 2nd ICNDST, Washington DC (1990), 433-8.

Mit stärkerer Übersättigung wird die Kondensation fester Kohlenstoffphasen gefördert. Dies führt zur bevorzugten Bildung fester Kohlenstoffkeime auf der Substratoberfläche bzw. der aufwachsenden Schicht.

Der stetige Wechsel zwischen den Betriebszuständen hat zur Folge, daß man permanent neue Nukleationszentren schafft und das Wachstum neuer Kristalle gefördert wird (Renukreation).

Die Schicht wird umso glatter, je häufiger eine erneute Renukreation angeregt wird. Bevorzugt erfolgen je 1 µm Schichtwachstum mindestens 4 Wechsel zwischen den Betriebszuständen, d.h. daß jeder der Betriebszustände mindestens 2 Mal zur Anwendung kommt.

Die bevorzugten nanokristallinen Schichten, d. h. mit Kristallen von 100 nm oder kleiner, entstehen bei 20 Wechseln oder mehr je 1 µm Schichtaufbau.

Besonders bevorzugt liegt die Anzahl der Wechsel je 1 µm Schicht sogar deutlich höher, z.B. bei mindestens 200 Wechseln, oder sogar bei mehr als 500 Wechseln. Mit steigender Frequenz werden immer feinere Strukturen erzeugt. So können Schichten mit kleinen, nicht stengelförmigen Kristallen bis herunter zu nano-kristallinen Strukturen erzeugt werden. Die schnelle Wiederholung von Renukreationsschritten kann so gewählt werden, daß nur kurzzeitige Schwankungen, bevorzugt symmetrisch um den Stabilitäts-

bereich des Prozesses herum entstehen.

Die Dauer der Anwendung der Betriebszustände wird entsprechend der gewünschten Schicht gewählt. Es werden Dauern von mindestens 2 Sekunden, bevorzugt mindestens 5 10 Sekunden vorgeschlagen. Maximal wird vorgeschlagen, daß jeder Betriebszustand für nicht mehr als 500 Sekunden eingestellt wird, bevorzugt weniger als 50 Sekunden.

Die Dauer, mit der im Wechsel der erste und der zweite Betriebszustand angewendet werden wird bevorzugt so gewählt, daß die Zeitdauern in derselben Größenordnung 10 liegen. Der Quotient der Zeitdauern liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2. Weiter bevorzugt können die Zeitdauern im Wesentlichen gleich sein.

Die Prozeßparameter für die Betriebszustände werden so gewählt, daß im ersten Betriebszustand eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung eintritt. Im zweiten Betriebszustand tritt eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe ein. Die Prozeßbedingungen für die Keimbildung und Schichtwachstum sind in der Regel unterschiedlich. Eine hohe Übersättigung der Gasatmosphäre fördert eher die Keimbildung. Hält man die Übersättigung zu lange aufrecht bildet sich aber zunehmend 15 nicht diamantgebundener (sp²) oder amorpher Kohlenstoff. Eine geringe Übersättigung dagegen begünstigt das Diamantwachstum gegenüber der anderen Phasen. Dies ist in Abb.1 in der rechten Bildhälfte schematisch dargestellt, wobei die Einzelkristallite der Deutlichkeit halber größer gezeichnet sind als in der bevorzugten Ausführungsform. 20

Durch eine zyklische Variation der Übersättigung der Atmosphäre mit Kohlenstoff kann eine gleichmäßige Renukreation erzielt werden, die die Rauigkeitsspitzen nicht bevorzugt oder sogar nivelliert. Besonders glatte Schichten erhält man, wenn die Renukreation bevorzugt in den Rauheitstälern erfolgt. 25

Bevorzugt "pendelt" der Prozeß hierbei um einen mittleren Zustand, wie er bisher für das Aufbringen von Diamant-Beschichtungen verwendet wurde. Die Änderung dieser "mittleren" Prozeßeinstellungen jeweils zum ersten oder zum zweiten Betriebszustand kann die Änderung eines oder mehrerer Parameter umfassen. 30

Hierbei ist besonders eine abwechselnde Erhöhung / Verringerung des Anteils des Kohlenstoffträrgases in der bei den CVD-Diamantverfahren üblichen Wasserstoffatmosphäre möglich. Als Kohlenstoffträrgas kann bspw. Methan verwendet werden, es sind aber ebenso auch andere geeignete Kohlenstoffträrgase verwendbar. Ebenso ist eine Verringerung / Erhöhung der Prozeßgastemperatur möglich, wobei die im ersten Betriebszustand niedrigere Temperatur zu einem Abkühlen des Gases in der Nähe Substratoberfläche und damit ebenfalls zu einer Kohlenstoffübersättigung führt.

Die unterschiedlichen Betriebszustände können aber bspw. auch erzeugt werden, indem der Volumenanteil des Kohlenstoffträrgases über das übliche Maß hinaus konstant erhöht wird; der Wechsel zwischen hoher und geringer Übersättigung aber durch zyklische Zugabe eines sauerstoffhaltigen Gases gesteuert wird, das durch Reaktion mit dem Kohlenstoff zu stabilen Verbindungen wie Kohlenoxiden führt, die für das Wachstum zur Verfügung stehenden Kohlenstoffanteile reduziert, d. h. daß der effektive Kohlenstoffanteil auf diese Weise geändert wird.

Schließlich sind natürlich Kombinationen der genannten Maßnahmen denkbar.

Wissenschaftlich technischer Hintergrund

Mechanismus der Renukreation

Dies hier dargelegte Verfahren basiert aller Wahrscheinlichkeit nach darauf, das durch kurzzeitige hohe Übersättigung der Gasatmosphäre mit Kohlenstoff kleinste Partikel bzw. Cluster aus Kohlenstoff auf der Substratoberfläche ausfallen, die als Keime für neue Kristalle wirken und die Wachstumsplätze auf den alten Kristallen besetzen. Die Bedingungen können zudem bei dem hier dargelegten Verfahren so gewählt werden, dass die Kondensation zu Clustern bevorzugt in den Rauheitstälern stattfindet. Möglicherweise ist hier die Oberflächentemperatur wegen der höheren Materialdichte und/oder wegen des kleinen Wirkungsquerschnittes für die Wasserstoffrekombination etwas geringer, wodurch hier eher Cluster kondensieren.

Diese Cluster müssen nicht notwendigerweise diamantgebunden oder anders ausgedrückt sp^3 -gebunden sein. Es handelt sich wahrscheinlich nur um wenige C-Atome mit

nicht abgesättigten Bindungen. Eine zu lange hohe Übersättigung ist in jedem Fall zu vermeiden, da sonst Bedingungen herrschen, die zur Bildung von inhomogenen rauen oder nicht vorwiegend diamantgebundenen Kohlenstoffschichten führen.

5

Erhöhung der Bruchzähigkeit

Die Herabsetzung der Rißbildung folgt zunächst, wie schon erwähnt, aus dem Fehlen langer auf das Substrat gerichteter Korngrenzen oder Einzelkristalle. Durch die vielen kleinen Kristalle wird die Rißenergie verteilt. Die regellose Ausrichtung der Einzelkristalle sorgt dafür, daß sowohl zur Aufnahme von Scher- als auch Normalkräften immer ein hohe Anzahl günstig orientierte Kristalle vorliegt. Der u.U. auftretenden Rißspitze steht nach kurzem Weg immer eine stabile {111}-Ebene entgegen (s. Abb. 1 rechts).

10

Anwendungsbeispiele

15

Herkömmlicher Prozeß

20

Im Prinzip ist das Verfahren auf alle herkömmlichen CVD-Diamantbeschichtungsverfahren anwendbar. Diese Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann an sich bekannt. Beispielhaft erwähnt sei hier die Dissertation von Roland Franz Brunsteiner "Untersuchung der Diamantabscheidung mit den Methoden Hot Filament, Acetylenflamme und DC-Glimmentladung", Dissertation 1993 am Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der TU Wien.

25

Nachfolgend wird ein Beispiel für einen Hot-Filament-Prozess gezeigt. Die Volumenanteile im Prozessgas werden üblicherweise über die relativen Gasdurchflüsse eingeregelt. Bei dem restlichen Gas handelt es sich um Wasserstoff.

Bei der verwendeten Anlage ergibt sich bei den folgenden Parametern Wachstum einer Diamantschicht auf dem Substrat mit einer Schichtrate von 0,25 µm/h:

Parameter	Einheit	Wert
Druck	hPa	20
Gesamtgasfluß pro Liter Kammervolumen	mln/min/l	25
Prozeßtemperatur	°C	850
Filamenttemperatur	°C	2000
Abstand Substrat – Heizleiter	mm	10
CH ₄	Vol. %	1

5 Mit Prozeßtemperatur ist die Gastemperatur in der Nähe der Substrate gemeint, die für die beschriebenen Übersättigungseffekte verantwortlich ist. Wegen der im Vergleich zum Prozeßgas hohen Wärmekapazität wird sie von den Substraten mit beeinflusst. Sie wird in den Abwendungsbeispielen mit einem Ni-CrNi-Mantelthermoelement mit einem Edelstahlmatel von 3mm Durchmesser gemessen. Dabei befindet sich das Thermo-
element im üblichen Beschichtungsvolumen etwa im 1cm-Abstand von den betrachteten Substraten.

10 Zur Erzeugung fein- bis nanokristalliner Diamantschichten wird die Beschichtung nun in einer Weise ausgeführt, daß die eingestellten Parameter über die Beschichtungsdauer nicht mehr konstant gehalten, sondern zyklisch geändert werden.

Erstes Ausführungsbeispiel

15 In einem ersten Ausführungsbeispiel des hier dargelegten Verfahrens wird die Prozess- temperatur nicht mehr konstant gehalten, sondern wie folgt zyklisch mit 3 Wechslen je Minute geändert.

Betriebszustand 1 (hohe Übersättigung):		
Prozeßtemperatur	°C	700
Dauer je Betriebszustand	s	20
Betriebszustand 2 (geringere Übersättigung):		
Prozeßtemperatur	°C	900
Dauer je Betriebszustand	s	20
Periodendauer	s	40

20 Gehen die Schwankungen über 1100°C hinaus oder unterschreiten sie 650°C, so werden die Schichten nicht mehr homogen oder bestehen nicht mehr vorwiegend aus Diamant. Wegen der thermischen Trägheit der Substrate, die die Prozessgastemperatur in ihrer Nähe mit bestimmen, können die Pulszyklen kaum kürzer als 2 Sekunden werden, um

eine Verbesserung zu erzielen.

Bei ständigem Wechsel zwischen den Betriebszuständen stellt sich eine Schichtrate von ebenfalls ca. 0,25 µm/h ein. Während eines Schichtaufbaus von 1 µm (Dauer 4 h) erfolgen mehr als 700 Wechsel zwischen den Betriebszuständen. Die aufgebrachte Diamantschicht ist nanokristallin (Abb. 5/6).

Zweites Ausführungsbeispiel

In einem zweiten Ausführungsbeispiel des hier dargelegten Verfahrens wird der Methananteil nicht mehr konstant gehalten, sondern wie folgt zyklisch geändert:

Betriebszustand 1 (hohe Übersättigung):		
Gase CH ₄	Vol. %	2
Dauer je Betriebszustand	s	10
Betriebszustand 2 (geringere Übersättigung):		
Gase CH ₄	Vol. %	0,5
Dauer je Betriebszustand	s	20
Periodendauer	s	30

Durch die Änderungen des Methanzuflusses werden je nach Verfahren und Anlage auch die anderen Werte geringfügig moduliert. Auch kann sich die Gesamtwachstumsrate etwas ändern. In dem gewählten Beispiel 2 steigt sie z.B. von 0,25 µm/h auf ca. 0,3 µm/h an.

Das Ergebnis ist auch hier eine nanokristalline Schicht (Abb. 5/6).

Allgemeine Festlegung des Verfahrens

Da die genauen Kohlenstoffgehalte des Prozessgases vom Verfahren und z.T. auch von der Gestaltung des Reaktors abhängen, ist es nicht möglich, generell gültige Parameterwerte anzugeben. Normalerweise hat jede Beschichtungsanlage einen Bereich, in dem Diamant abgeschieden werden kann. Dieser liegt beim Hot Filament-Verfahren etwa im Bereich von 0,3-5 % Methangehalt. Die Prozente bezeichnen die Volumenanteile des Gases in der Kammer. Diese ergeben sich aus den eingestellten Durchflußraten unter Normalbedingungen (ideales Gas).

An den Grenzen dieses Bereiches erhält man z.T. nur den erwähnten Cauliflower-Diamant oder Rate sowie Keimdichte bleiben gering. Ein interessanterer Bereich liegt damit eher bei 0,5-2,5%.

- 5 Das Verfahren sieht nun vor, den Kohlenstoff- (z.B. Methan-)gehalt vorübergehend zu erhöhen und im Ausgleich dazu für eine gewisse andere Zeit zu verringern, also zyklisch für eine relative Über- bzw. Untersättigung in der Gasatmosphäre zu sorgen. Es zeigt sich, dass man auf diese Weise glattere, homogenere und feinkristallinere Schichten erhält, **als** bei konstanten Prozeßparametern.

10

- Die Größe der Diamantstrukturen nimmt dabei mit der Anzahl der durchgeführten Wechsel ab. Wegen der Mischungsvorgänge durch Diffusion und Strömung in der Gasatmosphäre ergibt sich eine untere Grenze für die Kristallgrößen, die auch bei größeren Anlagen (Volumen 300 l) Kristallgrößen von etwa 10 nm ergeben. Wegen dieser
- 15 Mischungsvorgänge liegen naturgemäß auch keine scharfen Kristallgrenzen vor. In Prinzip existiert keine strenge obere Grenze für die Zykluszeit. Einige Zyklen pro µm Wachstum sollten jedoch erfolgen, um zu glatteren Strukturen zukommen. Andernfalls bleibt die gewünschte Feinkörnigkeit aus und es entsteht eher ein Multilayer z.B. aus konventionellen Diamant und Cauliflowerstruktur. Beim Hot-Filament-Verfahren be-
- 20 steht darüber hinaus die Gefahr, dass bei zu langen Zykluszeiten die restlichen Parameter wegen Änderungen im Kohlenstoffhaushalt der Filamente wegdriften.

Der Prozeß ist deshalb vom Fachmann so einzustellen, dass dies nicht passiert.

25

- Der gewünschte Nivellierungseffekt wird erreicht, indem die Verfahrensparameter geeignet so gewählt werden, daß eine Keimbildung bevorzugt in Senken des Substrats bzw. der Schicht entsteht. Die hierfür einzustellenden Parameter umfassen einerseits den effektiven Kohlenstoffanteil im Prozeßgas in den beiden Betriebszuständen und andererseits die jeweilige Dauer der Anwendung der beiden Betriebszustände.

30

- Zur Herstellung der gewünschten Schicht geht der Fachmann zunächst von der bekannten Abscheidung konventioneller, polykristalliner Diamantschichten (etwa entsprechend Abb. 3) aus und stellt die Parameter der verwendeten Anlage, u.a. Druck,

Kohlenstoffanteil, Sauerstoffanteil, Stickstoffanteil, Gasdurchfluß, Temperatur etc. entsprechend ein.

5 Ausgehend von diesem "Stabilitätsbereich" legt er dann, wie oben beispielhaft beschrieben, Betriebszustände mit relativer Unter- bzw. Übersättigung fest. Im Wechsel zwischen den Betriebszuständen werden dann Schichten abgeschieden und hinsichtlich der Querschnitte und Schichtmorphologie, analog zu Abb. 3-8, begutachtet.

10 Geht die erzeugte Schicht zu sehr in Richtung einer cauliflower-Struktur (Fig. 8), so kann die Kohlenstoffübersättigung reduziert oder die Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands verringert werden. Eine zu starke und zu lange Übersättigung zeigt sich auch in einem Niederschlag von Kohlenstoffschichten und Ruß an anderen Teilen der Anlage.

15 Geht die Schicht zu sehr in Richtung der konventionellen polykristallinen Struktur (Abb. 3), kann die Übersättigung verstärkt oder die Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands verlängert werden. Dies gilt besonders dann, wenn sich große Kristalle bilden, die weit auseinander stehen oder wenn die Schicht nicht mehr geschlossen ist.

20 Wird die relative Untersättigung zu stark gewählt oder zu lange ausgedehnt, zeigt sich dies in einer Abnahme der Schichtrate.

25 In der Mitte zwischen den erwähnten Schichtmorphologien liegt ein Bereich, in dem sich besonders glatte Schichten mit dem genannten Nivellierungseffekt bilden. Mit der Verkürzung der Zykluszeiten können noch feinere Kristalle und glattere Oberflächen erzeugt werden. Werden die Zeiten allerdings zu kurz, so ergeben sich je nach Substratgröße und Anlage wegen der thermischen Trägheit und der zu langsamen Entmischung der beiden Gasatmosphären Schichten, die etwa dem zeitlich gewichteten Mittel der eingestellten Parameter entsprechen. In diesen Fällen sollten die Unterschiede in der
30 Temperatur und der Gaszusammensetzung zwischen den Betriebszuständen weiter verstärkt werden. Werden die Zeiten zu lang, ergeben sich dagegen Schichten in Multilayer-Struktur.

In einigen Fällen bringt die Zugabe von Sauerstoff Vorteile, z.B. hinsichtlich der Schichtrate und der Reinheit des Diamanten. Es zeigt sich jedoch generell, dass es für die Bildung von Diamant im wesentlichen nur auf den effektiven Kohlenstoffanteil ankommt, der sich ergibt, wenn man die Volumendichte der Sauerstoffatome von der Volumendichte der Kohlenstoffatome abzieht. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich unter den Bedingungen der Diamantbeschichtung das thermodynamisch stabile Kohlenmonoxid (CO) nicht an der Diamantbildung beteiligt. So zeigt die erwähnte Arbeit von Brunnsteiner, daß die Zugabe von CO als einzigem Kohlenstoffträgergas zu keiner Schichtbildung führt. Die oben genannten Überlegungen gelten also ebenfalls, wenn man den Kohlenstoffgehalt durch den effektiven Kohlenstoffgehalt ersetzt.

Die effektive Kohlenstoffkonzentration erhält man, wenn man die atomaren Konzentrationen von Sauerstoff im Prozeßgas von der atomaren Konzentration an Kohlenstoff subtrahiert. Ein Gasgemisch aus beispielsweise 1% Aceton ($\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$) mit 0,2% molekularen Sauerstoff (O_2) hat demnach eine effektive Kohlenstoffkonzentration von 1,6% (Rechnung: $1\% \cdot (3-1) - 0,2\% \cdot 2 = 1,6\%$).

Sauerstoff wirkt so in Richtung einer relativen Untersättigung der Beschichtungsatmosphäre. Die Zugabe von Stickstoff andererseits wird in Richtung einer relativen Übersättigung. Selbstverständlich ist auch eine Kombination der Maßnahmen möglich.

Grob kann man die Parameterbereiche in folgender Formel zusammenfassen.

$$C_u < (C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2) / (T_1 + T_2) < C_o$$

C_u : untere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst.

C_o : obere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst.

C_1 : effektive Kohlenstoffkonzentration im ersten Betriebszustand (relative Übersättigung)

C_2 : effektive Kohlenstoffkonzentration im zweiten Betriebszustand (relative Untersättigung)

T_1 : Zeit der Anwendung des ersten Betriebszustands.

T_2 : Zeit der Anwendung des zweiten Betriebszustands.

Die Änderungen der Gasflüsse müssen nicht sprunghaft erfolgen, es können auch beliebige Konzentrationsunterschiede zu der beschriebenen Verbesserung der Schicht führen. Im allgemeinen gilt also:

5 $C_u < \int_0^T C(t) dt < C_0$

T: Zykluszeit

C(t): zeitabhängige nicht konstante effektive Kohlenstoffkonzentration

Ferner lassen sich beide genannten Verfahren natürlich auch kombinieren. Je nach Anlage und Verfahren treten beide Effekt auch bis zu einem gewissen Grade zwangsläufig zusammen auf, da sich die unterschiedlichen Parameter häufig gegenseitig mit be-
10 einflussen.

Erzeugte Schichten

15 Die mit dem vorgestellten Verfahren erzeugten nanokristallinen Diamantschichten sind in den Abbildungen Abb. 5-7 dargestellt. Wie erkennbar ist, zeigen die Schichten bei der gezeigten 100fachen Vergrößerung keine Struktur, insbesondere keine stengelförmige.

Der Nivellierungseffekt ist in Abb. 6 deutlich zu sehen. Die gezeigte Substratoberfläche (Hartmetall) ist relativ rauh. Die hierauf aufgebraachte Diamantschicht hingegen weist eine
20 geringer Rauhigkeit an der Oberfläche auf.

Als Meßwert für die Oberflächenrauheit wird die gemittelte Rauhtiefe R_z verwendet. Eine Meßvorschrift hierzu ist nach DIN 4768 genormt. Näherungsweise kann R_z dem
25 Abstand zwischen Erhebungen und Tälern gleichgesetzt werden und so direkt aus dem Bruchbild (Abb. 6) ermittelt werden.

Im Beispiel von Abb. 6 zeigt sich ein typischer R_z -Wert am Interface, d.h. der Substratoberfläche, von $3,8 \mu m$. Die Oberflächenrauheit der Diamantschicht ist erheblich geringer
30 und liegt etwa bei $R_z = 1,4 \mu m$. Die Schicht ist im gezeigten Beispiel ca. $20 \mu m$ dick.

Die bevorzugten Schichten zeigen einen deutlichen Nivellierungseffekt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Schichten, bei denen die Rauhigkeit mit steigender Schichtdicke anstieg,

wird hier die Rauigkeit mit steigender Schichtdicke geringer. Eine Restrauheit mit R_z von ca. $0,5 \mu\text{m}$ wird in den meisten Fällen mit technischen Hartmetalloberflächen nicht zu unterschreiten sein.

5 MEMS – Micro Electro Mechanical Systems

Eine Einsatzmöglichkeit von Diamant-Beschichtungen ist es, daß hierdurch gezielt Mikro-Strukturen erzeugt werden können. Bei solchen Strukturen können zusätzlich auch die Eigenschaften des Diamanten als Sensormaterial und je nach Dotierung als elektronische Komponente (Leiter, Isolator, Dielektrikum) genutzt werden. Für diese Systeme wird häufig der Ausdruck "MEMS devices" gebraucht (Micro Electro Mechanical Systems). Die Strukturen werden in der Regel nachträglich durch unterschiedliche Verfahren in die Schicht eingeätzt.

15 Für solche Systeme ist der konventionelle CVD-Diamant schlecht geeignet. Wegen der geringen Größe dieser Strukturen im μm - und z.T. im nm Bereich (Kantenausbildung) ist es hier von Vorteil, möglichst kleine Kristallite im Ausgangsmaterial vorliegen zu haben um Anisotropie-Effekte zu vermeiden. Deshalb sind die hier vorgestellten nanokristallinen Diamantschichten besonders geeignet.

20 Weitere Punkte

Eine Dotierung der Schichten kann wie bei konventionellen Verfahren erfolgen, indem das Dotiergas mit konstanter oder gepulster Durchflußrate, beispielsweise zusammen mit dem Kohlenstoff-Trägergas eingebracht wird.

25 Multilayerstrukturen aus konventionellen und mit dem dargelegten Verfahren im unterschiedlichen Grade gefeinte können den Funktionsumfang von Werkzeugen, Schneiden, Bauteilen und MEMS erheblich erweitern, zudem sich die Schichten auch noch unterschiedlich dotieren lassen. Die Einzelschichten des Multilayersystem unterscheiden sich so hinsichtlich der Ätzbarkeit (zur Herstellung von MEMS), elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, Elektronenemission, E-Modul, Härte, thermischer Ausdehnung, optischer Transmission u.a.

30

(07796.3)

Ansprüche

5

1. Verfahren zur CVD-Beschichtung, bei dem

- auf einem Substrat in einer kohlenstoffhaltigen Gasatmosphäre eine Schicht abgeschieden wird,
- 10 - wobei die Prozeßparameter während der Beschichtungsdauer so variiert werden, daß mehrfach während der Beschichtungsdauer zwischen einem ersten Betriebszustand und einem zweiten Betriebszustand gewechselt wird,
- wobei im ersten Betriebszustand eine höhere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt,
- 15 - und im zweiten Betriebszustand eine geringere Kohlenstoff-Übersättigung der Gasatmosphäre in Substratnähe eintritt.

2. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- während der Zeit, in der die Schicht um 1 µm wächst,
- 20 - mindestens 4 Wechsel zwischen den Betriebszuständen erfolgen,
- bevorzugt mindestens 200 Wechsel,
- besonders bevorzugt mindestens 500 Wechsel.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- 25 - der erste und/oder der zweite Betriebszustand jeweils für mindestens 2 Sekunden eingestellt wird,
- bevorzugt mindestens 10 Sekunden.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- 30 - der erste und/oder der zweite Betriebszustand jeweils für nicht mehr als 500 Sekunden eingestellt wird,
- bevorzugt weniger als 50 Sekunden.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- die Dauer des ersten und des zweiten Betriebszustands so gewählt wird, daß der Quotient der Zeitdauern zwischen 0,1 und 10 liegt, bevorzugt zwischen 0,5 und 2, weiter bevorzugt die Dauer der Betriebszustände im Wesentlichen gleich lang ist.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- im zweiten Betriebszustand eine höhere Prozeßgastemperatur als im ersten Betriebszustand eingestellt ist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- im ersten Betriebszustand ein höherer effektiver Kohlenstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
 - im zweiten Betriebszustand ein niedrigerer effektiver Kohlenstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- wobei im ersten Betriebszustand ein niedrigerer Sauerstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
 - und im zweiten Betriebszustand ein höherer Sauerstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- wobei im ersten Betriebszustand ein höherer Stickstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist,
 - und im zweiten Betriebszustand ein niedrigerer Stickstoffanteil in der Beschichtungsatmosphäre eingestellt ist.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem
- die effektive Kohlenstoffkonzentration und die jeweilige Dauer der Anwendung des ersten und zweiten Betriebszustands so gewählt werden, daß gilt

$$C_0 < (C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2) / (T_1 + T_2) < C_0,$$



- 19 -

wobei Cu: untere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst,

Co: obere effektive Kohlenstoffkonzentration in der Anlage bei der noch Diamant wächst,

C1: effektive Kohlenstoffkonzentration im ersten Betriebszustand,

C2: effektive Kohlenstoffkonzentration im zweiten Betriebszustand,

T1: jeweilige Dauer der Anwendung des ersten Betriebszustands,

T2: jeweilige Dauer der Anwendung des zweiten Betriebszustands.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Gasatmosphäre überwiegend aus Wasserstoff besteht, bevorzugt zu mehr als 90%, besonders bevorzugt zu mehr als 95%.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem

- die Beschichtung in einer Beschichtungskammer durchgeführt wird,
- in die ein Prozeßgas eingelassen wird,
- wobei das Prozeßgas mit einer Anzahl von Heizwendeln thermisch zersetzt wird.

13. Körper mit

- einem Substrat,
- und mindestens einer auf der Oberfläche des Substrats aufgetragenen Schicht,
- wobei die Schicht aus nanokristallinem Diamant besteht.

14. Körper nach Anspruch 13, bei dem

- die Schichtoberfläche eine Oberflächenrauigkeit Rz von weniger als 2 µm, bevorzugt weniger als 1 µm aufweist.

ALLO1668.RTF



- 20 -

15. Körper nach Anspruch 13 oder 14, bei dem
- die Schichtoberfläche eine Oberflächenrauigkeit Rz aufweist, die geringer ist als die Oberflächenrauigkeit Rz der Substratoberfläche.
- 5 16. Körper nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem
- die Diamantschicht aus ungeordneten, untexturierten Kristallen besteht,
 - wobei die Kristalle eine Größe von 5-100nm aufweisen.
17. Körper nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
- 10 - wobei der Körper ein Werkzeug, bevorzugt ein Zerspanungswerkzeug ist.
18. Körper nach einem der Anspruch 13 bis 17, bei dem
- zusätzliche Schichten zwischen Substrat und der nanokristallinen Diamant-
schicht und/oder auf der nanokristallinen Diamantschicht aufgebracht sind.

15

ALLO1668.RTF

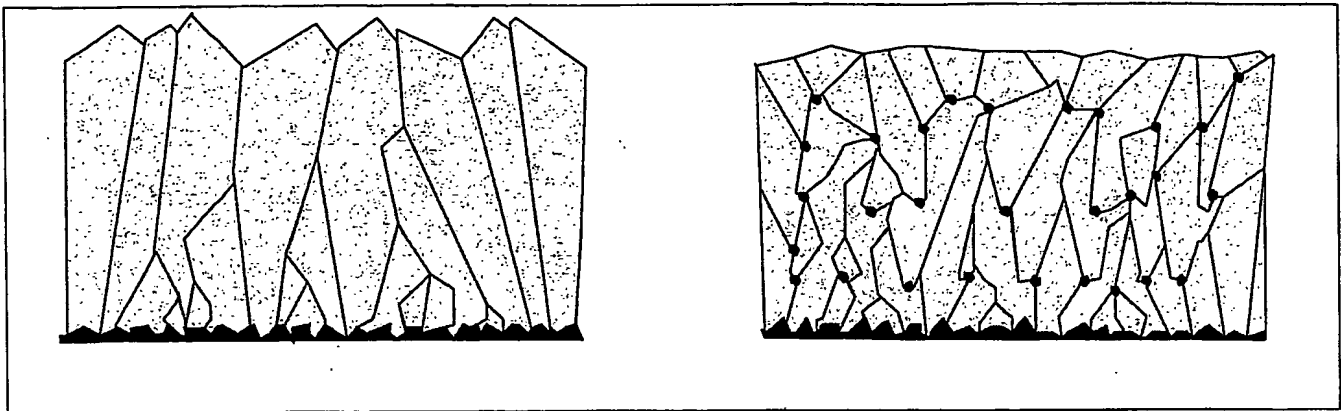


Abb.1: Schema: CVD-Diamantschichten
links: konventionell,

rechts: Struktur der mittels des dargelegten Verfahrens hergestellte Schicht (Kristalle bevorzugt kleiner als dargestellt).

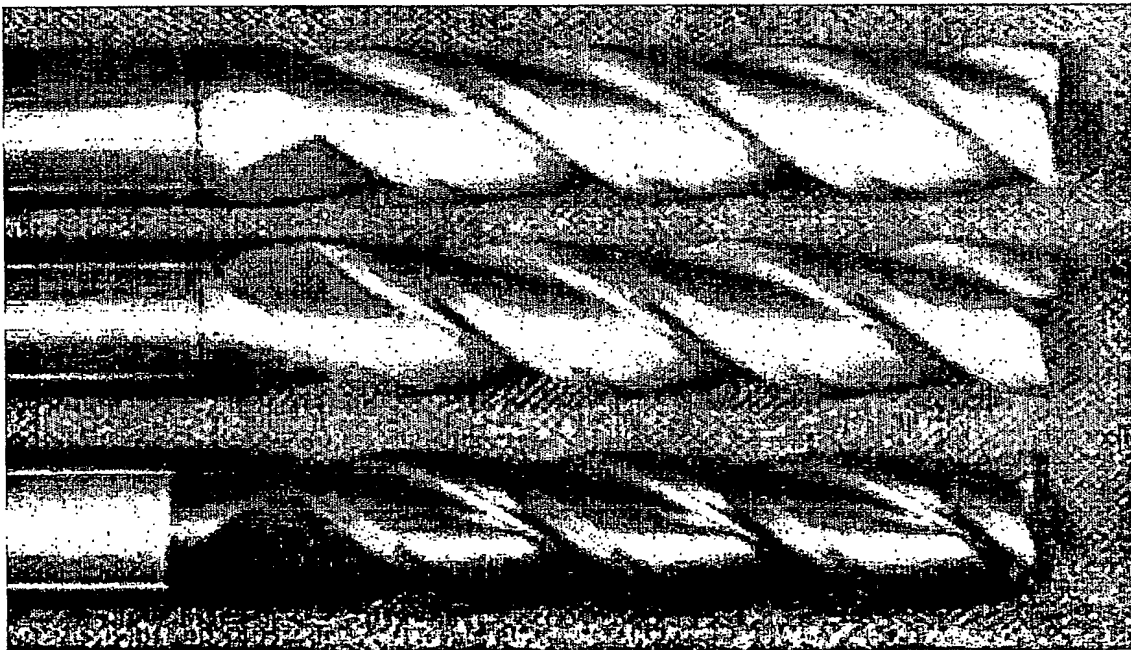


Abb. 2: Diamantbeschichtete Fräswerkzeuge
von oben nach unten: Konventionelle, fein-, und nano-kristalline Diamantschicht.

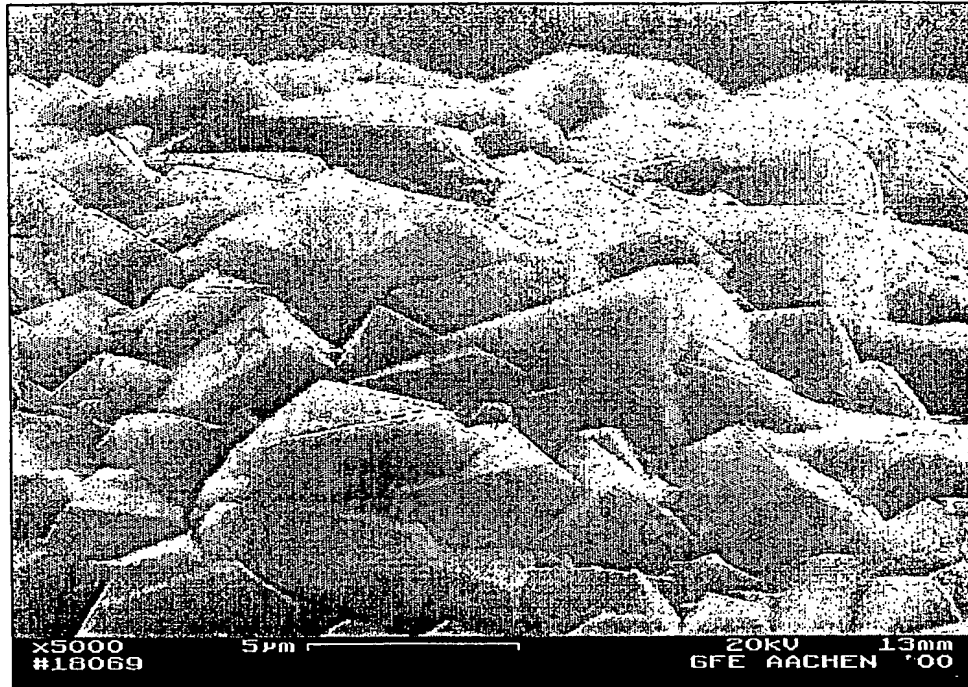


Abb.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer konventionellen Diamantschicht

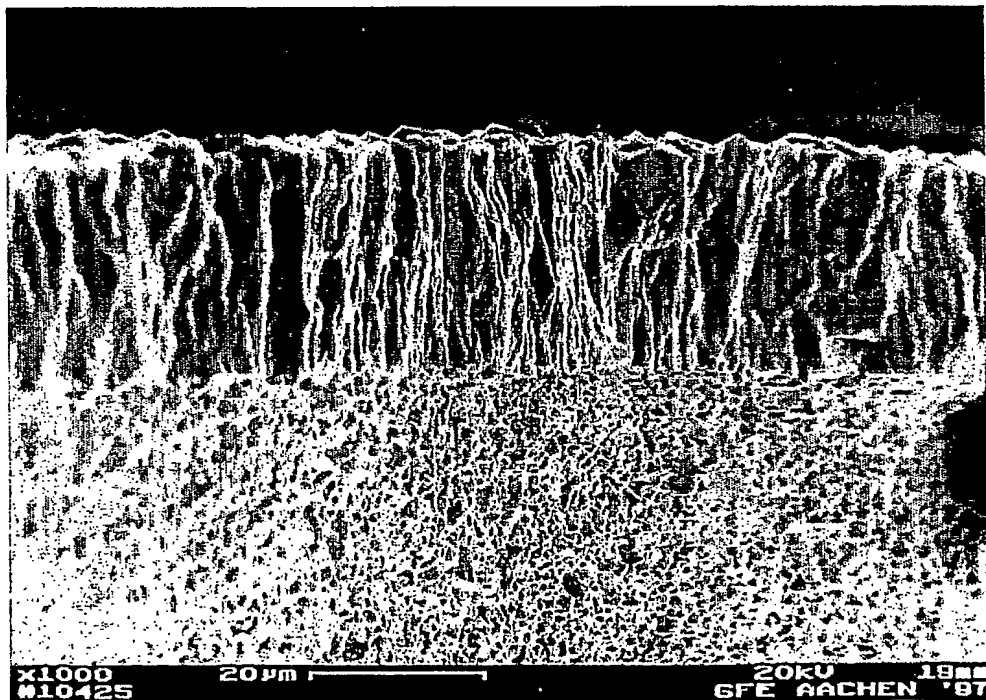


Abb.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer konventionellen Diamantschicht im Bruch

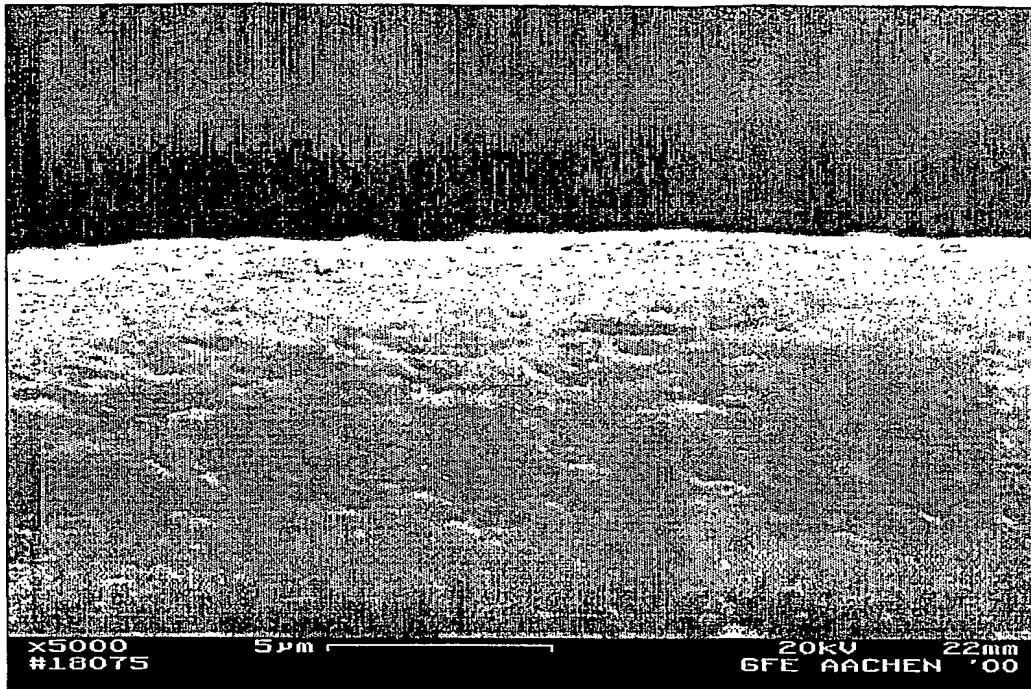


Abb.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer nano-kristallinen Diamantschicht



Abb.6: Nanokristalline CVD-Diamantschicht auf Hartmetall (im Bruch)

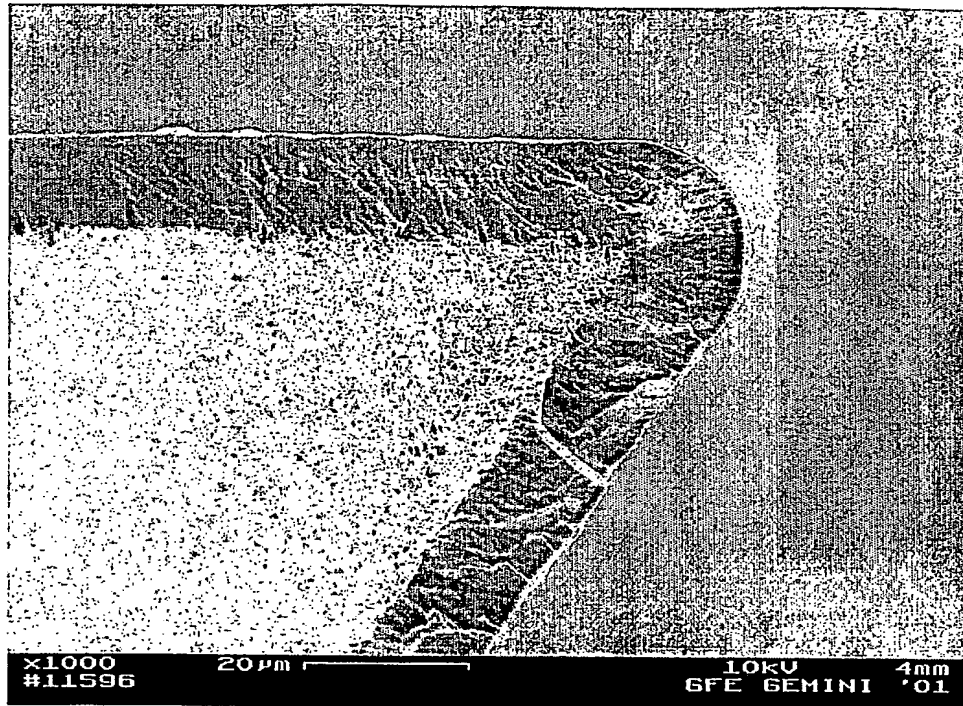


Abb.7: Nanokristalline CVD-Diamantschicht auf Hartmetallschneide (im Bruch)

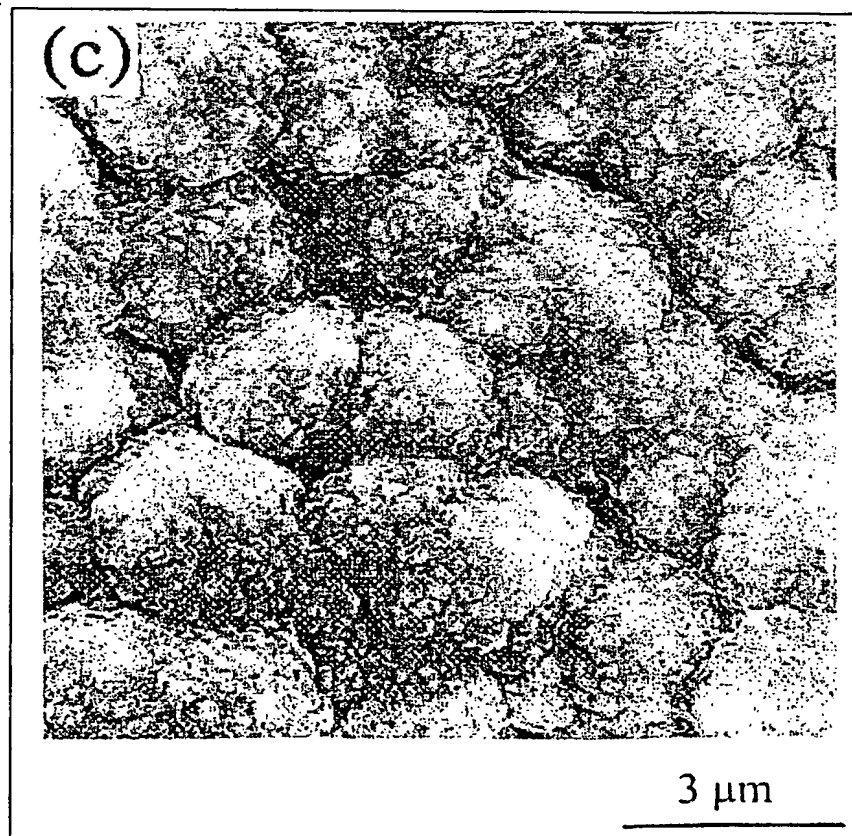


Abb. 8: Typische Struktur einer sogenannten cauliflower Diamantschicht, entnommen aus Chia-Fu Chen et.al. in Diamond and Related Materials, 2(1993), 732-736